

011561953

WPI Acc No.: 1997-538434/199750

XRAM Acc No: C97-172257

Acid and/or basic dye composition especially hair colour
giving intense uniform colour - contains hydroxyl-substituted carrier,
e.g. phenol derivative or alpha-hydroxy-carboxylic ester to increase dye
exhaustion, also useful for dyeing natural and synthetic fibres e.g.
cotton, wool, silk and nylon

Patent Assignee: WELLA AG (WELA)

Inventor: BALZER W; KUNZ M; LE CRUER D; BALZER W R

Number of Countries: 007 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 806198	A2	19971112	EP 97104473	A	19970315	199750 B
DE 19618595	A1	19971113	DE 1018595	A	19960509	199751
JP 10053970	A	19980224	JP 97132939	A	19970506	199818
BR 9703093	A	19980908	BR 973093	A	19970508	199842

Priority Applications (No Type Date): DE 1018595 A 19960509

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 806198 A2 G 9 A61K-007/13

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

DE 19618595 A1 8 D06P-001/651

JP 10053970 A 8 D06P-001/39

BR 9703093 A C09B-067/24

Abstract (Basic): EP 806198 A

Agent for dyeing fibres comprises acid and/or basic dye(s) and
carrier(s) (I) containing hydroxyl (OH) group(s) which is uncharged at
pH 7.0 and has an octanol-water partition coefficient (log P) of
0.3-3.0. Also claimed is a method of colouring hair with this agent.

USE - The agent is used as a hair colour (claimed). It is also
useful for dyeing other natural or synthetic fibres, e.g. cotton, wool,
silk, viscose, nylon, cellulose acetate and especially keratin fibres.

ADVANTAGE - The colour gives an intensive and uniform colour to
hair, causes little or no staining of the skin and is toxicologically
harmless. (I) greatly improve the exhaustion of dyes with long-wave
absorption ($\lambda > 500$ nm).

Dwg. 0/0

Title Terms: ACID; BASIC; DYE; COMPOSITION; HAIR; COLOUR; INTENSE; UNIFORM;
COLOUR; CONTAIN; HYDROXYL; SUBSTITUTE; CARRY; PHENOL; DERIVATIVE; ALPHA;
HYDROXY; CARBOXYLIC; ESTER; INCREASE; DYE; EXHAUST; USEFUL; DYE; NATURAL;
SYNTHETIC; FIBRE; COTTON; WOOL; SILK; NYLON

Derwent Class: A60; D21; E19; E24; F06

International Patent Class (Main): A61K-007/13; C09B-067/24; D06P-001/39;
D06P-001/651

International Patent Class (Additional): C09B-067/32; C09B-067/42;

D06P-001/41; D06P-001/64; D06P-003/04

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 5 3 9 7 0

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 2 月 2 4 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D06P 1/39			D06P 1/39	
A61K 7/13			A61K 7/13	
C09B 67/42			C09B 67/42	B
D06P 1/41			D06P 1/41	
1/64			1/64	
審査請求 未請求 請求項の数 1 5 F D (全 8 頁)				

(21) 出願番号	特願平 9 - 1 3 2 9 3 9
(22) 出願日	平成 9 年 (1 9 9 7) 5 月 6 日
(31) 優先権主張番号	1 9 6 1 8 5 9 5 . 5
(32) 優先日	1 9 9 6 年 5 月 9 日
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)

(71) 出願人	5 9 1 0 1 1 6 2 7 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト W E L L A A K T I E N G E S E L L S C H A F T ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、ベルリーネル アレー 6 5
(72) 発明者	マニュエラ クンツ スイス国、ツェーハー - 1 7 2 3 マーリー、ルートデュ コンフィン 1 8
(72) 発明者	ドミニク ル クリュ スイス国、ツェーハー - 1 7 2 3 マーリー、ルートデ エピネッテ 1 3
(74) 代理人	弁理士 武石 靖彦 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染色剤

(57) 【要約】

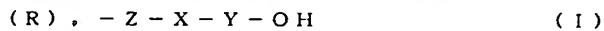
【課題】 強力で一様な繊維の染色を保証し、同時に皮膚を全く染めないか又はほとんど染めず、毒性的にも心配のない、酸性および／または塩基性（陰イオン性）の染料に基づく染色剤、特に毛髪の染色用の染色剤を提供する。

【解決手段】 この染色剤は、少なくとも一種の酸性および／または塩基性の染料ならびに、分子内に少なくとも一つのヒドロキシル基を有し、7. 0 の pH 値で無装荷の、0. 3 ないし 3. 0 のオクタノール-水分配係数 (log P) を有する少なくとも一種の担体を含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

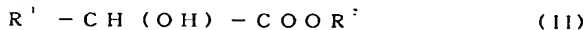
【請求項 1】 少なくとも一種の酸性および／または塩基性の染料ならびに、分子内に少なくとも一つのヒドロキシル基を有し、7.0 の pH 値で無装荷で、0.3 ないし 3.0 のオクタノール-水-分配係数 (log P) を有する少なくとも一種の担体を含むことを特徴とする繊維の染色のための薬剤。

【請求項 2】 担体が式 (I) の化合物：



〔但し、X は (CH₂)_n、-基 (n = 0、1 または 2)、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、酸素または硫黄を表し、Y は (CH₂)_m、-基 (m = 0、1 または 2) を表し、Z は 5-ないし 8-員環の脂肪族または芳香族の炭素環または複素環を表し、(R) は 5 個以下の置換基 (p = 0、1、2、3、4 または 5) を表し、互いに独立して水素、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲンアルキル基、ハロゲン、アセチル基、アセトアミド基、ホルミル基またはホルミルアルキル基を示すが、式 (I) の化合物は 2-ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、フェニルエタノールまたは 2-フェニルオキシエタノールではないことを前提とする〕から選ばれることを特徴とする請求項 1 の薬剤。

【請求項 3】 担体が式 (II) の α-ヒドロキシカルボン酸エステル：



〔但し、R¹ および R² は互いに独立して同様に 1 個ないし 6 個の炭素原子をもつアルキル基を表し、この場合このアルキル基は場合により 1 個または 2 個の酸素によってエーテル機能を有するように中断されていてもよい〕から選ばれることを特徴とする請求項 1 の薬剤。

【請求項 4】 担体がバニリン、p-ヒドロキシアニソール、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、2-フェノキシエタノール、サリチルアルデヒド、3,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシフェニルアセトアミド、p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-クレゾール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、p-フルオロフェノール、2-(2'-ヒドロキシフェノキシ)-エタノール、3,4-メチレンジオキシフェノール、レゾルシンモノメチルエーテル、3,4-ジメトキシフェノール、3-トリフルオロメチルフェノール、レゾルシンモノアセテート、エチルバニリン、2-チオフェンエタノール、乳酸ブチルエステルおよびグリコール酸ブチルエステルまたは上記化合物の混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの薬剤。

【請求項 5】 担体が 0.5 ないし 2.7 のオクタノール-水-分配係数 (log P) を有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかの薬剤。

【請求項 6】 担体が 0.1 ないし 2.0 重量パーセントの量で添加されることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかの薬剤。

【請求項 7】 1.5 ないし 5 の pH 値を有することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかの薬剤。

【請求項 8】 0.1 ないし 1.0 重量パーセントの少なくとも一種の酸を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかの薬剤。

【請求項 9】 酸がグリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸；アスコルビン酸、グルコン酸ラクトン、酢酸および燐酸、ならびに上記の酸の混合物から選ばれることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかの薬剤。

【請求項 10】 酸性および／または塩基性の染料が、酸性または塩基性のアゾ染料、ニトロ染料、アントラキノン染料およびキノリン染料から選ばれることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかの薬剤。

【請求項 11】 染料が、アシッドイエロー 1 (CI 10 316)、アシッドイエロー 3 (CI 47 005)、アシッドイエロー 23 (CI 19 140)、アシッドイエロー 73 (CI 45 350:1)、アシッドオレンジ 3 (CI 10 385)、アシッドオレンジ 6 (CI 14 270)、アシッドオレンジ 7 (CI 15 510)、アシッドオレンジ 24 (CI 20 170)、アシッドレッド 14 (CI 14 720)、アシッドレッド 18 (CI 16 255)、アシッドレッド 27 (CI 16 185)、アシッドレッド 33 (CI 17 200)、アシッドレッド 35 (CI 18 065)、アシッドレッド 51 (CI 45 430)、アシッドレッド 52 (CI 45 100)、アシッドレッド 73 (CI 27 290)、アシッドレッド 87 (CI 45 380)、アシッドレッド 92 (CI 45 410)、アシッドレッド 95 (CI 45 425)、アシッドレッド 195、アシッドブルー 9 (CI 42 090)、アシッドグリーン 25 (CI 61 570)、アシッドグリーン 50 (CI 44 090)、アシッドブルー 1 (CI 42 045)、アシッドブルー 3 (CI 42 051)、アシッドブルー 62 (CI 62 045)、アシッドブルー 74 (CI 73 015)、アシッドバイオレット 9 (CI 45 190)、アシッドバイオレット 43 (CI 60 730)、アシッドブラウン 13 (CI 10 410)、アシッドブラック 1 (CI 20 470)、アシッドブラック 52 (CI 15 711)、ベーシックブルー 7 (CI 42 595)、ベーシックバイオレット 14 (CI 42 510)、ブリリアントブラック 1 (CI 28 440)、ベーシックブラウン 16 (CI 12 250)、ベーシックブラウン 17 (CI 12 251)、ベーシックレッド 76 (CI 12 245)、ベーシ

3

ックブルー 99 (C I 56 059) または上記の染料の混合物から選ばれることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれかの薬剤。

【請求項 12】酸性および／または塩基性の染料を 0.01 ないし 5 重量パーセントの総量で含むことを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれかの薬剤。

【請求項 13】0.1 ないし 10 重量パーセントの少なくとも一種の非イオンおよび／または両性の界面活性物質を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれかの薬剤。

【請求項 14】染毛剤であることを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれかの薬剤。

【請求項 15】請求項 1 ないし 12 のいずれかによる染色剤を 30 ないし 120 g の量で毛髪に塗布し、15 ないし 50℃での 5 ないし 60 分の作用時間のあとで水で濯ぎ乾燥することを特徴とする毛髪の染色の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一つの酸性および／または塩基性の基をもつ染料および担体の組み合わせの使用で繊維を染める薬剤に関する。繊維材料としては、天然繊維（特に毛髪）も合成繊維も対象となる。

【0002】

【従来の技術】直接染料（直接吸収性の染料）に基づく染毛剤には、特に、陽イオン性および中性の染料が配合される。この場合、普通極めて小さい中性の染料は比較的良好に毛髪ケラチンに侵入することができるが、通常は小さく大きい塩基性の染料は毛髪の表面の酸性基に付加し、その結果、比較的耐洗濯性の塩状の結合を生じる。酸性基をもつ染料は繊維の染色に広い用途がある。この場合特にアゾ染料が重要なグループを形成する。いくつかの酸性染料は食品の着色のために食品工業にも認められている。この酸性染料を、普通直接吸収性の染毛剤に添加される塩基性または中性の染料と比較すると、それはしばしば一つ以上の負の荷電をもつ比較的大きい分子の問題となる。毛髪はおおよそ負に帯電するので、同様に負に帯電した染料と反発しあうことになる。塩基性（陰イオン性）の染料で酸性の pH 領域で毛髪を染めると、比較的弱い耐洗濯性の低い染めが得られるだけである。従って、例えば暗褐色の染料は橙褐色の染めを与える。酸性染料の染着性は、実際、いわゆる担体または浸透促進剤、たとえばベンジルアルコールまたは 2-ベンジルオキシエタノールの添加によって向上するが、同時にこれによって皮膚の染色の程度も強くなる。その上、公知の担体の一部は毒性学的観点においても全く危険がないとはいえない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、強力で一様な繊維の染色を保証し、同時に皮膚を全く染めないか又は

4

ほとんど染めず、毒性学的にも心配のない、酸性および／または塩基性（陰イオン性）の染料に基づく染色剤、特に毛髪の染色用の染色剤を提供するという課題が存在する。

【0004】

【課題を解決するための手段】意外にも今や、一定の担体の使用によって、強力で一様な繊維の染色を得ることができ、この際特に長波の領域 ($\lambda > 500 \text{ nm}$) で吸収する染料分子の染着性が明白に向上することがわかった。

【0005】従って本発明の対象は、少なくとも一種の酸性および／または塩基性の染料ならびに、分子内に少なくとも一つのヒドロキシル基を有し、7.0 の pH 値で無装荷で、0.3 ないし 3.0、好ましくは 0.5 ないし 2.7 のオクタノール-水分配係数 ($\log P$) を有する少なくとも一種の担体を含む、例えば木綿、羊毛、絹、ビスコース、ナイロン、セルロースアセテートおよび、特に例えばヒトの毛髪のようなケラチン繊維、のような天然または合成の繊維の染色のための薬剤である。

【0006】オクタノール-水分配係数 ($\log P$) は、水相および有機相（この場合オクタノール）の間の物質の分配のための尺度であり、下記のように定義される。

$\log P = \log \left(\frac{\text{〔物質〕 オクタノール}}{\text{〔物質〕 水}} \right)$

$\log P$ の計算値および測定値の例は、A. レオ、C. ハンシュ、D. エルキンス、ケミカルレビューズ、71 巻、6 号 (1971) に見られる。この特許出願において行われる担体物質の $\log P$ 値の計算は、プログラム：ウインドウズ 1.1 用 PALLAS、プロログ P モジュール v. 5.0 (ハンガリーの CompuDrug Chemistry Ltd.) による増分法で行われる。 $\log P$ 値が高いほど、その物質は疎水性である。コンマ以下 (under null) の $\log P$ 値をもつ化合物は親水性であり、有機相より水相によく溶ける。1 の $\log P$ 値をもつ化合物は水相よりも有機相に 10 倍よく溶け、2 の $\log P$ 値をもつ化合物は水相よりも有機相に 100 倍よく溶ける。

【0007】適切な担体としては、式 (I) の化合物：
(R) - Z - X - Y - OH (I)

（但し、X は (CH₂)_n - 基 (n = 0, 1 または 2)、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、酸素または硫黄を表し、Y は (CH₂)_m - 基 (m = 0, 1 または 2) を表し、Z は 5 - ないし 8 - 員環の脂肪族または芳香族の炭素環または複素環を表し、(R) は 5 個以下の置換基 (p = 0, 1, 2, 3, 4 または 5) を表し、互いに独立して水素、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲンアルキル基、ハロゲン、アセチル基、アセトアミド基、ホルミル基またはホルミルアルキル基を示

5

すが、式(1)の化合物は2-ベンジルオキエタノール、ベンジルアルコール、フェニルエタノールまたは2-フェニルオキシエタノールではないことを前提とする。]。ならびに式(II)の α -ヒドロキシカルボン酸エステル:



[但し、 R^1 および R^2 は互いに独立して同様に1個ないし6個の炭素原子をもつアルキル基を表し、この場合このアルキル基は場合により1個または2個の酸素によってエーテル機能に中断されていてもよい]が挙げられる。

【0008】式(1)および(II)の好ましい担体は、バニリン(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド)、p-ヒドロキシアニソール、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、2-フェノキシエタノール、サリチルアルデヒド、3,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシフェニルアセトアミド、p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-クレゾール、ヒドロキノノンモノメチルエーテル、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、p-フルオロフェノール、2-(2'-ヒドロキシフェノキシ)-エタノール、3,4-メチレンジオキシフェノール、レゾルシンモノメチルエーテル、3,4-ジメトキシフェノール、3-トリフルオロメチルフェノール、レゾルシンモノアセテート、エチルバニリン、2-チオフェンエタノール、乳酸ブチルエステルおよびグリコール酸ブチルエステルであり、このうちバニリンが、単独または他の担体と組み合わせて、特に好ましい。担体は、好ましくは0.1ないし20重量パーセント、特に1ないし9重量パーセントの量で添加される。

【0009】1.5ないし5.0、特に2.5ないし3.5のpH値をもつ酸性に調整された染色剤の使用によって、特に濃い染めが得られる。本発明の酸性のpH値の調整には、特に下記の酸が適している： α -ヒドロキシカルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸；アスコルビン酸；グルコン酸ラクトン；酢酸および隣酸；ならびに上記の酸の混合物。このうち、乳酸およびグリコール酸の使用が特に好ましい。上記の酸の添加量は、一般に0.1ないし10重量パーセント、好ましくは1ないし2重量パーセントである。

【0010】本発明の染料としては、酸性および塩基性のアゾ染料、ニトロ染料、アントラキノン染料またはキノリン染料が使用される。適切な染料の例としては、特に下記のCTFA-国際化粧品成分辞典に記載された染料が挙げられる。

【0011】2,4-ジニトロ-1-ナフトール-7-スルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドイエロー1；C

6

I 10 316)；2-(2'-キノリル)-1H-インデン-1,3(2H)-ジオン-モノジスルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドイエロー3；CI 47 005)；4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1-(4'-スルホフェニル)-4-[(4"-スルホフェニル)アゾ]-1H-ピラゾール-3-カルボン酸-三ナトリウム塩(アシッドイエロー23；CI 19 14 0)；3',6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'(9H)-キサンテン]-3-オン(アシッドイエロー73；CI 45 350)；5-[(2',4'-ジニトロフェニル)アミノ]-2-(フェニルアミノ)-ベンゾール-スルホン酸-ナトリウム塩(アシッドオレンジ3；CI 10 385)；4-[(2',4'-ジヒドロキシフェニル)アゾ]-ベンゾスルホン酸-ナトリウム塩(アシッドオレンジ6；CI 14 270)；4-[(2'-ヒドロキシ-1'-ナフチル)アゾ]-ベンゾスルホン酸-ナトリウム塩(アシッドオレンジ7；CI 15 510)；4-[(3'-[(2'',4''-ジメチルフェニル)アゾ]-2',4'-ジヒドロキシフェニル)アゾ]-ベンゾール-スルホン酸-ナトリウム塩(アシッドオレンジ24；CI 20 170)；4-ヒドロキシ-3-[(4'-スルホ-1'-ナフチル)アゾ]-1-ナフタリン-スルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドレッド14；CI 14 720)；7-ヒドロキシ-8-[(4'-スルホ-1'-ナフチル)アゾ]-1,3-ナフタリン-ジスルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドレッド18；CI 16 255)；3-ヒドロキシ-4-[(4'-スルホ-1'-ナフチル)アゾ]-2,7-ナフタリン-ジスルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドレッド27；CI 16 185)；5-アミノ-4-ヒドロキシ-3-フェニルアゾ-2,7-ナフタリン-ジスルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドレッド33；CI 17 200)；5-(アセチルアミノ)-4-ヒドロキシ-3-[(2'-メチルフェニル)アゾ]-2,7-ナフタリン-ジスルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドレッド35；CI 18 06 5)；3',6'-ジヒドロキシ-2',4',5',7'-テトラヨードスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'(9H)-キサンテン]-3-オン-二ナトリウム塩(アシッドレッド51；CI 45 43 0)；3,6-ビス-(ジエチルアミノ)-9-(2',4'-ジスルホフェニル)-キサンチリウムヒドロキシド-ナトリウム塩(アシッドレッド52；CI 45 100)；7-ヒドロキシ-8-[(4'-[(フェニルアゾ)フェニル]アゾ)-1,3-ナフタリン-ジスルホン酸-二ナトリウム塩(アシッドレッド73；CI 27 290)；2',4',5',7'-テトラブロモ-3',6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフ

50

7

ラン-1 (3H), 9' (9H) -キサンテン) - 3 -
 オン-ニナトリウム塩 (アシッドレッド87; CI 4
 5 380); 2', 4', 5', 7' -テトラプロモ
 -4, 5, 6, 7-テトラクロロ-3', 6' -ジヒド
 ロキシスピロ [イソベンゾフラン-1 (3H), 9'
 (9H) -キサンテン] - 3 - オン-ニナトリウム塩
 (アシッドレッド92; CI 45410); 3',
 6' -ジヒドロキシ-4', 5' -ジヨードスピロ [イ
 ソベンゾフラン-1 (3H), 9' (9H) -キサンテ
 ン] - 3 - オン-ニナトリウム塩 (アシッドレッド9
 5; CI 45 425); アシッドレッド195; ア
 シッドブルー9 (CI 42 090); 2, 2' -
 [(9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジオキソ-1, 4
 -アントラセンジイル) -ジイミノ] -ビス- (5-メ
 チル-ベンゾールスルホン酸) -ニナトリウム塩 (アシ
 ッドグリーン25; CI 61 570); N- [4-
 [(4' - (ジメチルアミノ) フェニル) - (2'' -ヒ
 ドロキシ-3'', 6'' -ジスルホ-1'' -ナフチル) -
 メチレン] - 2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデ
 ン] - N-メチルメタナミニウムヒドロキシド (アシ
 ッドグリーン50; CI 44 090); N- [4-
 [(4' - (ジエチルアミノ) フェニル) - (2'',
 4'' -ジスルホフェニル) -メチレン] - 2, 5-シク
 ロヘキサジエン-1-イリデン] - N-エチルエタナミ
 ニウムヒドロキシド-ナトリウム塩 (アシッドブルー
 1; CI 42 045); N- [4- [(4' - (ジエ
 チルアミノ) フェニル) - (5'' -ヒドロキシ-2'',
 4'' -ジスルホフェニル) -メチレン] - 2, 5-シク
 ロヘキサジエン-1-イリデン] - N-エチルエタナミ
 ニウムヒドロキシド-カルシウム塩 (アシッドブルー
 3; CI 42 051); 1-アミノ-4- (シクロ
 ヘキシルアミノ) -9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジ
 オキソ-2-アントラセンスルホン酸-ナトリウム塩
 (アシッドブルー62; CI 62 045); 2-
 (1', 3' -ジヒドロ-3' -オキソ-5' -スルホ
 -2' H-インドール-2' -イリデン) - 2, 3-ジ
 ヒドロ-3-オキソ-1 H-インドール-5-スルホン
 酸-ニナトリウム塩 (アシッドブルー74; CI 73
 015); 9- (2' -カルボキシフェニル) - 3-
 [(2'' -メチルフェニル) アミノ] - 6- [(2'' -
 -メチル-4'' -スルホフェニル) アミノ] -キサ
 ンチリウムヒドロキシド-ナトリウム塩 (アシッドバイ
 オレット9; CI 45 190); 2- [(9', 1
 0' -ジヒドロ-4' -ヒドロキシ-9', 10' -ジ
 オキソ-1' -アントラセニル) -アミノ] - 5-メチ
 ルベンゾールスルホン酸-ナトリウム塩 (アシッドバイ
 オレット43; CI 60 730); 3, 3' - [ス
 ルホニル-ビス (2-ニトロ-4, 1-フェニレン) イ
 ミノ] -ビス- [6- (フェニルアミノ) -ベンゾール
 -ニナトリウムスルホネート] (アシッドブラウン1

8

3; CI 10 410); 4-アミノ-5-ヒドロキシ
 シ-3- [(4' -ニトロフェニル) アゾ] - 6- (フ
 エニルアゾ) - 2, 7-ナフタリンジスルホン酸-ニナ
 トリウム塩 (アシッドブラック1; CI 20 47
 0); 3-ヒドロキシ-4- [(2' -ヒドロキシ-
 1' -ナフチル) アゾ] - 7-ニトロ-1-ナフタリン
 スルホン酸-ナトリウム塩 (アシッドブラック52; C
 I 15 711); N- [4- [(4' - (ジエチルア
 ミノ) フェニル)] - [4'' - (エチルアミノ) -1''
 -ナフチル] メチレン] - 2, 5-シクロヘキサジエン
 -1-イリデン] - N-エチル-エタナニウムクロ
 ロリド (ベーシックブルー7; CI 42 595); 4-
 [(4' -アミノフェニル) - (4' -イミノ-
 2', 5' -シクロヘキサジエン-1' -イリデン) -
 メチル] - 2-メチル-アミノベンゾール-ヒドロクロ
 リド (ベーシックバイオレット14; CI 42 51
 0); 4- (アセチルアミノ) - 5-ヒドロキシ-6-
 [(7' -スルホ-4' - [(4'' -スルホフェニル)
 アゾ] - 1' -ナフチル) アゾ] - 1, 7-ナフタリン
 ジスルホン酸-四ナトリウム塩 (ブリリアントブラック
 1; CI 28 440); (8- (p-アミノフェニ
 ル) アゾ) - 7-ヒドロキシ-2-ナフチル] - トリメ
 チルアンモニウムクロリド (ベーシックブラウン16;
 CI 12 250); (8- [4' -アミノ-2' -
 ニトロフェニル) アゾ] - 7-ヒドロキシ-2-ナフチ
 ル] - トリメチルアンモニウムクロリド (ベーシックブ
 ラウン17; CI 12 251); 7-ヒドロキシ-8-
 [(2' -メトキシフェニル) アゾ] - N, N, N-
 トリメチル-2-ナフチルアンモニウムクロリド (ベー
 シックレッド76; CI 12 245); 3-
 [(4' -アミノ-6' -プロモ-5', 8' -ジヒド
 ロ-1' -ヒドロキシ-8' -イミノ-5' -オキソ-
 2' -ナフチル) アミノ] - N, N, N-トリメチルア
 ンモニウムクロリド (ベーシックブルー99; CI 5
 6 059)。

【0012】上記の染料は必要な場合、非イオン性の染
 料と組み合わせても添加できる。本発明の染色剤中の染
 料の総含有量は、好ましくは0.01ないし5重量パー
 セントである。

【0013】本発明の染色剤は、またさらにそのような
 配合において公知の普通の添加剤、例えば香油；錯塩形
 成剤；ワックス；合成保存料；化粧用樹脂、例えばポリ
 ビニルピロリドンまたはポリ酢酸ビニル；増粘剤；アル
 ギン酸塩；グアーガム；整髪用物質、例えば陽イオン性
 ポリマーまたはラノリン誘導体；または陰イオン、非イ
 オン、両性または陽イオン界面活性物質の種類からの湿
 潤剤および乳化剤を含むことができる。

【0014】この場合、とくに非イオンおよび/または
 両性の活性剤の添加が特に好ましいことがわかってい
 る。上記の成分はそのような目的に普通の量で使用さ

れ、例えば湿潤剤および乳化剤は 0.1 ないし 30 重量パーセント、好ましくは 0.1 ないし 10 重量パーセントの濃度で、整髪剤は 0.1 ないし 5 重量パーセントの料で使用される。

【0015】本発明の染色剤は、水のほかに他の溶媒、例えば脂肪族アルコール、特にエタノールまたはイソプロパノール、またはグリコールエーテル、特に 1, 2-プロパンジオールを含むことができ、この場合、含水量は一般に約 25 ないし 95 重量パーセント、好ましくは 30 ないし 85 重量パーセントであり、残余の溶媒の含有量は約 5 ないし 30 重量パーセントである。

【0016】本発明の染色剤は、水溶液または水アルコール溶液、クリーム、ゲル、エマルジョンまたはエアロゾルフォームの形であることができ、この場合、染色剤は一成分製剤の形でも、二成分製剤の形でも調製することができる。

【0017】本発明の染色剤の使用は染毛の場合に公知の方法で行い、この場合、染色剤の染毛に充分な量、毛

実施例 1：染毛剤：

椰子脂肪酸両性アセテートナトリウム (Sodium-cocoamphoacetat) (40% 水溶液)	2. 1 g
グリコール酸	1. 3 g
イソプロパノール	5. 0 g
1, 2-プロパンジオール	2. 0 g
EDTA-二ナトリウム	0. 3 g
バニリン	4. 0 g
アシッドレッド 14 (C. I. 14 720)	1. 5 g
水 (完全に脱塩)	<u>83. 8 g</u>
	100. 0 g

漂白した毛髪の本にこの混合物を塗布する。室温で 20 30 分作用時間のあと、毛髪を洗浄し乾燥する。ピンク色の色調 ($L = 40. 27$; $a = 60. 49$; $b = 9. 0$) が得られる。実施例 1 の薬剤の使用においてバニリンを同量の水で置き換えると、明らかに薄い染め ($L = 44. 65$; $a = 56. 03$; $b = 6. 10$) が得られる。

【0021】

実施例 2：染色剤：

椰子脂肪酸両性アセテートナトリウム (40% 水溶液)	2. 1 g
グリコール酸	1. 3 g
イソプロパノール	5. 0 g
1, 2-プロパンジオール	2. 0 g
EDTA-二ナトリウム	0. 3 g
バニリン	4. 0 g
ブリリアントブラック 1 (C. I. 28 440)	2. 2 g
水 (完全に脱塩)	<u>83. 1 g</u>
	100. 0 g

漂白した毛髪の本にこの混合物を塗布する。室温で 20 分の作用時間のあと、毛髪を洗浄し乾燥する。濃い青色の色調 ($L = 42. 43$; $a = 3. 73$; $b = -17. 07$) が得られる。実施例 2 の薬剤の使用においてバニ

実施例 3 ないし 13：染色剤：

ラウリルポリグルコース (50%) (プランタレン 1200 CS/UP)	2. 00 g
--	---------

の長さに応じて約 30 ないし 120 グラムを毛髪に塗布し、染色剤を 15 ないし 50 °C で約 5 ないし 60 分、特に 15 ないし 30 分作用させ、つぎに毛髪を徹底的に水で濯いで乾燥する。

【0018】本発明の染色剤は、さして頭皮を染めることなしに優れた一様な濃い毛髪の色を可能にする。温度に安定な繊維 (例えば木綿または一定の合成繊維) の染色では、処理温度を 100 °C でまで上げることによって、染色濃度をさらに上げることができる。さらに、染色濃度は、使用した染料が時間をかけて吸収されるほど、担体によって一層明白に向上する。

【0019】

【発明の実施の形態】下記の実施例は本発明の対象をさらに詳しく説明するが、これらに限定するものではない。

【0020】

【実施例】

リンを同量の水で置き換えると、明らかに薄い染め ($L = 55. 65$; $a = 3. 63$; $b = -10. 08$) が得られる。

【0022】

11	12
グリコール酸	1. 30 g
イソプロパノール	5. 00 g
1, 2-プロパンジオール	2. 00 g
EDTA-二ナトリウム	0. 20 g
アシッドイエロー 1 (C. I. 10 316)	0. 04 g
アシッドオレンジ 7 (C. I. 15 150)	0. 54 g
アシッドレッド 18 (C. I. 16 255)	0. 46 g
アシッドブラック 1 (C. I. 20 470)	0. 29 g
アシッドバイオレット 43 (C. I. 60 730)	0. 22 g
表 1 による担体	4. 00 ないし 9. 00 g
水 (完全に脱塩)	100 g にする量

染色剤 3 ないし 13 を漂白した野牛の毛束に塗布する。

表 1 参照)。

40℃で20分の作用時間およびそれに続く洗浄のあ

【0023】

と、橙褐色ないし濃い暗褐色の染めが得られる (下記の

【表 1】

実施例	担体	担体量	使用担体の log P	L 値	a 値	b 値
比較例	なし (水で置換)	0 %	---	27.53	+14.48	+15.42
3	バニリン	4 %	1. 00	20.81	+ 6.78	+ 5.39
4	ハイドロキノン- モノメチルエーテル	4 % 9 %	1. 55	21.07 18.64	+ 8.89 + 3.41	+ 6.84 + 1.54
5	4-ヒドロキシ- ベンズアルデヒド	4 %	0. 98	22.07	+ 7.33	+ 5.82
6	m-クレゾール	4 %	2. 05	21.93	+ 8.17	+ 5.34
7	レゾルシン- モノメチルエーテル	4 % 9 %	1. 55	23.01 17.96	+ 8.18 + 2.95	+ 6.76 + 1.02
8	2-フルオロ- フェノール	4 % 9 %	1. 69	23.39 18.57	+ 9.90 + 4.43	+ 8.67 + 1.61
9	3-フルオロ- フェノール	4 % 9 %	1. 69	23.16 19.88	+10.41 + 5.57	+ 7.91 + 2.69
10	4-フルオロ- フェノール	4 % 9 %	1. 69	22.20 17.99	+ 9.41 + 3.63	+ 7.19 + 0.97
11	3, 4-メチレン- ジオキシフェノール	4 %	1. 32	23.32	+ 9.10	+ 8.05
12	サリチルアルデヒド	4 %	1. 42	23.89	+10.73	+10.23
13	レゾルシン- モノアセテート	4 %	1. 04	23.61	+ 8.73	+ 8.18

【0024】

実施例 14 : 染毛剤 :

椰子脂肪酸両性アセテート (40%水溶液)	2. 1 g
グリコール酸	1. 3 g
イソプロパノール	5. 0 g
1, 2-プロパンジオール	2. 0 g
EDTA-二ナトリウム	0. 2 g
バニリン	4. 0 g
ベーシックブラウン 17 (C. I. 12 251)	1. 0 g
完全脱塩水	84. 4 g
	100. 0 g

混合物を漂白した毛髪束の束に塗布する。室温で20分の作用時間およびそれに続く洗浄のあと、ベージュブロンド色の染めが得られる。担体の添加なしでは、毛束の

色は実際上変化しない。本出願に使用する百分率の表示は、特に注記のない限り、重量パーセントを表す。測色値の取得はミノルタ社の測色機、クロマメータ II 型で

行った。この場合、L 値は明度を表し（すなわち、L 値が小さいほど染色の濃度は高い）、a 値は赤色部の尺度であり（a 値が大きいほど赤色が濃い）、b 値は染めの

青色部の尺度であり、b 値が負であるほど青色部が多い。

フロントページの続き

(72)発明者 ヴォルフガング バルツェル
ドイツ連邦共和国、デー - 6 4 6 6 5 ア
ルスバッハ、シュレジール シュトラーセ
9 アー